



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Maruo et al  
09/955,432  
Sept. 19, 2001  
BSKB, UP  
(703) 205-8000  
0171-0784P  
3 of 4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 4月20日

出願番号

Application Number:

特願2001-122164

出願人

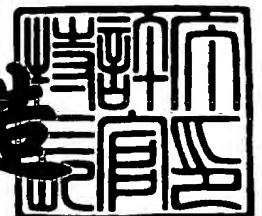
Applicant(s):

日清紡績株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3049239

【書類名】 特許願

【整理番号】 13182

【提出日】 平成13年 4月20日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 圓尾 龍哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 吉田 浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 貴哉

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-282968

【出願日】 平成12年 9月19日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-359192

【出願日】 平成12年11月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704480

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン導電性組成物、ゲル電解質、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

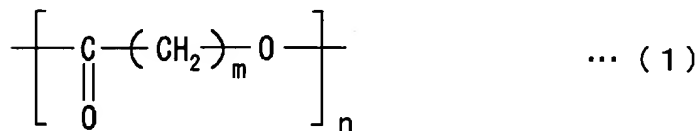
【請求項 1】 イオン導電性塩と、このイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、下記式から求めた膨潤率が 1.5 0 ～ 8 0 0 質量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするイオン導電性組成物。

【数 1】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後のイオン導電性組成物の質量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の質量 (g)}} \times 100$$

【請求項 2】 上記熱可塑性樹脂が、下記一般式 (1) で示される単位を含むものである請求項 1 記載のイオン導電性組成物。

【化 1】



(式中、m は 3 ～ 5、n は 5 以上の数を示す。)

【請求項 3】 上記熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を熱可塑性樹脂全体に対して 1 ～ 1 0 0 質量%含むものである請求項 1 又は 2 記載のイオン導電性組成物。

【請求項 4】 上記ポリオール化合物が、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物である請求項 3 記載のイオン導電性組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂を成形した後、電解質溶液に浸漬し、膨潤させてなることを特徴とするゲル電解質。

【請求項 6】 交流インピーダンス法による 25℃でのイオン導電率  $\sigma_1$  (S/cm) と -10℃でのイオン導電率  $\sigma_2$  (S/cm) との比 ( $\sigma_1/\sigma_2$ ) が 1～10 である請求項 5 記載のゲル電解質。

【請求項 7】 正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極及び負極のいずれか一方として、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極、又は請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 8】 正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極を用いると共に、上記負極として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 9】 上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項 7 又は 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 10】 上記セパレータとして請求項 5 又は 6 記載のゲル電解質を用いた請求項 7 又は 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 11】 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極のいずれか一方又は両方として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなる分極性電極を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 12】 上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項 11 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 13】 上記セパレータとして請求項 5 又は 6 記載のゲル電解質を

用いた請求項 1 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン導電性組成物、ゲル電解質、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、リチウムイオン二次電池、及び電気二重層キャパシタに使用される電極用バインダーポリマーには、活物質との結着力、金属箔集電体との高い密着性、及び強度等の諸特性が必要とされる。また、イオン導電性組成物には、高いイオン導電性を有し、非水電解質溶液に対して電気化学的に安定であり、電解質溶液へ溶出しないうこと、更に、集電体上に塗布することにより電極膜を形成する場合には、何らかの溶媒に容易に可溶であること等の諸特性が必要とされる。

【 0 0 0 3 】

この場合、イオン導電性組成物におけるイオン導電性は電池の内部抵抗への影響が大きく、特にリチウムイオン二次電池においては大電流放電特性の向上、ロス低減を達成すべく内部抵抗は極力小さいことが求められている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、上記の必要とされる特性を全て具備することは非常に困難であり、やむなくポリフッ化ビニリデン（P V D F）樹脂等のフッ素系ポリマーが一般的に使用されている（特開平 4 - 2 4 9 8 6 0 号公報等）。

【 0 0 0 5 】

このようなポリフッ化ビニリデン（P V D F）樹脂等のフッ素系ポリマーは、耐極性溶剤性には優れているが、イオン導電性、活物質の結着性、金属集電体面への密着性に劣るという問題がある。この場合、ポリフッ化ビニリデン樹脂が、イオン導電性に乏しい原因としては、電解質溶液に対する膨潤率が低いことが挙げられる。

【 0 0 0 6 】

このため、加熱、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線等に反応するウレタン結合、ウレア結合、エポキシ基、アミド基、イミド基を含有する化合物、アクリル化合物、（メタ）アクリロイル化合物、アリル化合物、ビニル化合物のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等を含む反応硬化型バインダーが提案されている（特開平10-21927号公報、特開平10-255806号公報）。これらの反応硬化型バインダーを用いることによれば、ポリオキシエチレン鎖等の構造を導入することによって電解質溶液に対する膨潤率が高くなり、イオン導電性を向上させることができるものである。

## 【0007】

しかしながら、上記反応硬化型バインダーを使用した電極板の製造方法は、活物質と反応硬化型バインダーを必須成分として含有する組成物を金属箔集電体に塗布し、この金属箔集電体に塗布した組成物中のバインダーを塗布後、加熱、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線等により反応硬化させて、硬化状態の活物質層を形成するものであるが、硬化反応が不均一であるため、反応条件によっては、活物質層がひびわれてしまったり、反応が低分子量の状態で止まってしまう、結着性が低下する場合がある。また、反応に要する時間が長くなりすぎたり、更に、反応触媒、反応開始剤、未反応のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等が活物質層中に残ってしまうという問題がある。

## 【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、適正な膨潤率と常温及び低温下での高いイオン導電性を有するイオン導電性組成物、セパレータとして好適なゲル電解質、及び活物質との結着性、集電体との密着性に優れた電極用バインダー組成物を用いて組み立てた高性能な非水電解質電池、並びに電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、非水電解質電池及び電気二重層キャパシタの電極用バインダー組成物、イオン導電性組成物に用いる熱可塑性樹脂の電解質溶液に対する膨潤率を150～800質量%の適正な

範囲に制御することにより、高いイオン導電性を有し、電池の内部抵抗を下げる  
ことができるセパレータと、活物質又は活性炭等との接着性及び集電体との密着  
性に優れた電極が得られ、これらを用いて組み立てることにより、組み立て工程  
及び繰り返し充放電時に、電極からのバインダー組成物の脱落、活物質（活性炭  
）層の集電体からの剥離、ひび割れが生じることがなく、優れた放電負荷特性を  
有する高性能な非水電解質電池及び電気二重層キャパシタが得られることを知見  
し、本発明をなすに至った。

## 【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、下記のイオン導電性組成物、ゲル電解質膜、及び非水電解質  
電池並びに電気二重層キャパシタを提供する。

請求項 1 :

イオン導電性塩と、このイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液  
と、下記式から求めた膨潤率が 1 5 0 ～ 8 0 0 質量%の範囲である熱可塑性樹脂  
とを含むことを特徴とするイオン導電性組成物。

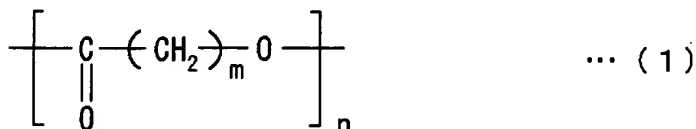
## 【数 2】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{20^{\circ}\text{Cで電解質溶液に24時間浸漬した後のイオン導電性組成物の質量 (g)}}{20^{\circ}\text{Cで電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の質量 (g)}} \times 100$$

請求項 2 :

上記熱可塑性樹脂が、下記一般式 ( 1 ) で示される単位を含むものである請求  
項 1 記載のイオン導電性組成物。

## 【化 2】



(式中、mは3～5、nは5以上の数を示す。)

請求項 3 :

上記熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長



剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を熱可塑性樹脂全体に対して 40～100質量%含むものである請求項1又は2記載のイオン導電性組成物。

請求項4：

上記ポリオール化合物が、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物である請求項3記載のイオン導電性組成物。

請求項5：

請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂を成形した後、電解質溶液に浸漬し、膨潤させてなることを特徴とするゲル電解質。

請求項6：

交流インピーダンス法による25℃でのイオン導電率 $\sigma_1$  (S/cm)と-10℃でのイオン導電率 $\sigma_2$  (S/cm)との比( $\sigma_1/\sigma_2$ )が1～10である請求項5記載のゲル電解質。

請求項7：

正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極及び負極のいずれか一方として、請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極、又は請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

請求項8：

正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極を用いると共に、上記負極として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

請求項 9 :

上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項 7 又は 8 記載の非水電解質電池。

請求項 1 0 :

上記セパレータとして請求項 5 又は 6 記載のゲル電解質を用いた請求項 7 又は 8 記載の非水電解質電池。

請求項 1 1 :

一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極のいずれか一方又は両方として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなる分極性電極を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

請求項 1 2 :

上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項 1 1 記載の電気二重層キャパシタ。

請求項 1 3 :

上記セパレータとして請求項 5 又は 6 記載のゲル電解質を用いた請求項 1 1 記載の電気二重層キャパシタ。

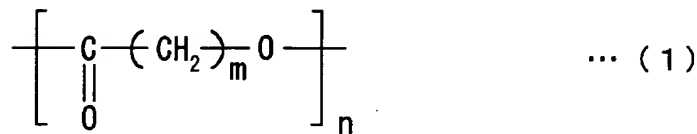
【 0 0 1 1 】

本発明によれば、熱可塑性樹脂、特に下記一般式 (1) で示されるポリエステル単位を含む熱可塑性樹脂、中でもポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることにより、電解質溶液と相互作用するセグメントの含有比率が適当であるため、電解質溶液に対する膨潤率を 1 5 0 ~ 8 0 0 質量%の適正な範囲内に制御することができ、活物質又は活性炭等との結着性が高く、このためバインダー量を低減することができると共に、電解質溶液に膨潤時、高いイオン導電性を付与し得、電池の内部抵抗を下げるができる。また、集電体への高い密着性を有するバインダーポリマーが得られること、この場合特に、熱可塑性樹脂として熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることにより、樹脂自体の水分含有率を極端に下げることが

でき、この熱可塑性ポリウレタン系樹脂は可撓性に富む樹脂であるため、電極用バインダーポリマー及びイオン導電性組成物として用いた場合、可撓性に優れた電極やゲル電解質を作製することができると共に、常温及び低温下での優れたイオン導電性を備え、内部抵抗を下げることができ、容易にフィルム状に成形可能なイオン導電性組成物が得られ、組み立て工程及び繰り返し充放電時に、電極からのバインダー組成物の脱落、活物質（活性炭）層の集電体からの剥離、ひび割れが生じることがなく、優れた放電負荷特性を有する非水電解質電池及び電気二重層キャパシタが得られるものである。

【 0 0 1 2 】

【化 3】



（式中、mは3～5、nは5以上の数を示す。）

【 0 0 1 3 】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のイオン導電性組成物は、イオン導電性塩と、このイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、この電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150～800質量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むものである。

【 0 0 1 4 】

ここで、上記電解質溶液を構成するイオン導電性塩としては、特に制限されないが、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池の場合には、例えば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{COO}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KBF}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0015】

また、電気二重層キャパシタの場合には、通常電気二重層キャパシタに用いられるイオン導電性塩を用いることができるが、特に一般式： $R^1R^2R^3R^4N^+$ 又は $R^1R^2R^3R^4P^+$ （但し、 $R^1\sim R^4$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数1～10のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンと、 $BF_4^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 等のアニオンとを組み合わせた塩が好ましい。

## 【0016】

具体的には、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ （Phはフェニル基を示す）、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0017】

上記イオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノ

ン溶剤（１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から１種を単独で又は２種以上を混合して用いることもできる。

## 【 0 0 1 8 】

この場合、本発明の電解質溶液の溶媒中のイオン導電性塩の濃度は 0.5 ～ 3.0 mol/L、好ましくは 0.7 ～ 2.2 mol/L である。

## 【 0 0 1 9 】

上記熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が 150 ～ 800 質量%の範囲であり、好ましくは 250 ～ 500 質量%、より好ましくは 250 ～ 400 質量%である。膨潤率が小さすぎるとイオン導電性組成物のイオン導電性が低くなり、一方、大きすぎると電解質溶液に膨潤時に活物質又は活性炭等との結着性が劣り、集電体面への密着性が低下し、組立て時や繰り返し充放電時に集電体から電極バインダー組成物が剥離してしまう。

## 【 0 0 2 0 】

本発明における膨潤率の具体的な測定方法は、所定の大きさのフィルム状に成形した熱可塑性樹脂フィルムの質量を測定し、この熱可塑性樹脂フィルムを 20℃で 24 時間イオン導電性塩と溶媒とからなる電解質溶液に浸漬した後、熱可塑性樹脂フィルムを電解質溶液から取り出し、このフィルムを濾紙に挟んで表面に付着した電解質溶液を取り除き、電解質溶液を吸収して膨潤した状態の熱可塑性樹脂フィルム（イオン導電性組成物）の質量を測定し、これらの結果から下記式より膨潤率を算出するものである。

## 【 0 0 2 1 】

## 【数 3】

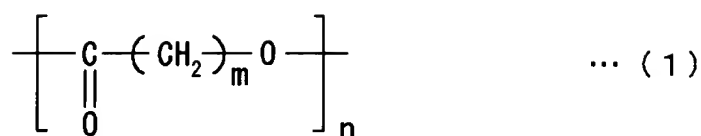
$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後のイオン導電性組成物の質量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の質量 (g)}} \times 100$$

## 【 0 0 2 2 】

このような熱可塑性樹脂としては、下記一般式（１）で示される単位を含むものを用いることが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

【化 4】



【0024】

上記式(1)中、mは3～5の数を示し、特に5であることが好ましい。nは5以上、好ましくは10以上、より好ましくは15以上であることが好ましい。この場合、nの上限値は特に制限されないが1000以下であることが好ましい。nが小さすぎると上記一般式(1)で示されるポリエステル単位を導入したことによる効果が小さくなってしまう場合がある。

【0025】

このような上記一般式(1)で示される単位は、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等の環状エステル(ラクトン)を開環重合することにより得ることができる。また、アルキル基を側鎖に持つ環状エステル(ラクトン)を開環重合させたものを用いることもできる。本発明においては、特に上記一般式(1)においてm=5であるε-カプロラクトンを開環重合させて得られるポリカプロラクトンセグメントを有する熱可塑性樹脂が好ましい。

【0026】

この場合、上記一般式(1)で示される単位の含有割合は、熱可塑性樹脂全体に対して40～100モル%、好ましくは70～100モル%である。

【0027】

本発明の熱可塑性樹脂としては、特に、(A)ポリオール化合物と、(B)ポリイソシアネート化合物と、(C)鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を熱可塑性樹脂全体に対して1～100質量%、好ましくは1～70質量%、より好ましくは1～40重量%、特に1～10質量%含むものを用いることが好ましい。

本願の熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、熱可塑性樹脂全体に対しての添加量が少量の場合にも、常温及び低温下において高いイオン導電性を付与することが可

能である。

【 0 0 2 8 】

この場合、熱可塑性ポリウレタン系樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素含有ポリマー、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、（スチレン）ブタジエンゴム等の合成ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【 0 0 2 9 】

なお、本発明において、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合を有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【 0 0 3 0 】

上記（A）成分のポリオール化合物としては、下記（i）～（v i）の化合物の脱水反応又は脱アルコール反応によって得られるものが好ましく、特にポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物を用いることが好ましい。

（i）一種以上の環状エステル（ラクトン）の開環重合で得られるポリエステルポリオール

（i i）（a）上記環状エステル（ラクトン）の開環重合で得られるポリエステルポリオールとカルボン酸と、（b）二価の脂肪族アルコール、カーボネート化合物、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールとから選ばれる各々1種以上を反応させることにより得られるポリエステルポリオール

（i i i）一種以上のカルボン酸と一種以上の二価脂肪族アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール

（i v）一種以上のカルボン酸と一種以上のポリカーボネートポリオールとの反応で得られるポリエステルポリカーボネートポリオール

（v）一種以上のカルボン酸と一種以上のポリエーテルポリオールとの反応で得

られるポリエステルポリエーテルポリオール

(v i) 一種以上のカルボン酸と二価の脂肪族アルコール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールから選ばれる２種以上との反応で得られるポリエステルポリオール

#### 【 0 0 3 1 】

この場合、環状エステル（ラクトン）としては、例えば $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 3 2 】

カルボン酸としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数 5 ～ 1 4 の直鎖状脂肪族ジカルボン酸； 2-メチルコハク酸、 2-メチルアジピン酸、 3-メチルアジピン酸、 3-メチルペンタン二酸、 2-メチルオクタン二酸、 3, 8-ジメチルデカン二酸、 3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数 5 ～ 1 4 の分岐鎖状脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これら 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。これらの中でも、炭素数 5 ～ 1 4 の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

二価の脂肪族アルコールとしては、例えばエチレングリコール、 1, 3-プロパンジオール、 1, 4-ブタンジオール、 1, 5-ペンタンジオール、 1, 6-ヘキサジオール、 1, 7-ヘプタンジオール、 1, 8-オクタンジオール、 1, 9-ノナンジオール、 1, 10-デカンジオール等の炭素数 2 ～ 1 4 の直鎖状脂肪族ジオール； 2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、 2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の炭素数 3 ～ 1 4 の分岐鎖状脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられ、これら 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。中でも、炭素数 4 ～ 1 0 の分岐鎖状脂肪族ジオールが好ましく、特に 3-メチル-1, 5-ペンタ



ンジオールが好ましい。

【 0 0 3 4 】

カーボネート化合物としては、例えばジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどが挙げられる。ジアルキルカーボネートとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が例示され、アルキレンカーボネートとしては、例えばエチレンカーボネート等が例示され、ジアリールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネート等が例示される。

【 0 0 3 5 】

ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールと前記カーボネート化合物から選ばれる 1 種以上のカーボネート化合物との脱アルコール反応などで得られるものが挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、EO/PO共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。

【 0 0 3 7 】

このような (A) 成分のポリオール化合物の数平均分子量は 1, 0 0 0 ~ 5, 0 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 1, 5 0 0 ~ 3, 0 0 0 である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下してしまう場合がある。一方、大きすぎると合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれも J I S K 1 5 7 7 に準拠して測定した水酸基価

に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

#### 【0038】

上記（B）成分のポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4，4′-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、3，3′-ジクロロ-4，4′-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4′-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

#### 【0039】

上記（C）成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基と反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

#### 【0040】

このような低分子量化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1，4-ビス（β-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1，4-シクロヘキサジオール、ビス（β-ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

#### 【0041】

本発明においては、（A）成分のポリオール化合物100質量部に対して（B

）成分のポリイソシアネート化合物を5～200質量部、好ましくは20～100質量部添加し、（C）成分の鎖伸長剤を1～200質量部、好ましくは5～100質量部添加することが好ましい。

#### 【0042】

なお、本発明の熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、上記（A）～（C）成分以外にもイオン透過性を向上させることを目的としてフィラーを添加することができる。

#### 【0043】

このようなフィラーとしては、セパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるのであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げられる。

#### 【0044】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは10 $\mu$ m以下、より好ましくは0.005～1 $\mu$ m、更に好ましくは0.01～0.8 $\mu$ mである。また、熱可塑性樹脂に対するフィラーの添加量は、用いる熱可塑性樹脂や添加するフィラーの種類によって異なるが熱可塑性樹脂100質量部に対して5～100質量部、特に30～100質量部であることが好ましい。

#### 【0045】

本発明の熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造方法は、特に制限されず、（A）成分のポリオール化合物、（B）成分のポリイソシアネート化合物、（C）成分の鎖伸長剤、及び必要に応じて他の成分を加えて、必要に応じて公知のウレタン化触媒の存在下で公知のウレタン化反応技術を利用してプレポリマー法又はワン

ショット法により製造することができるが、これらの中でも、実質的に溶剤の不存在下で溶融重合する方法、特に多軸スクリー型押出機を用いて連続溶融重合する方法が好適である。

## 【 0 0 4 6 】

このようにして得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0、より好ましくは 1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 であり、(A) 成分のポリオール化合物の合計 OH 基 (活性水素基) のモル数と、(C) 成分のポリイソシアネート化合物の合計 NCO 基のモル数との比である NCO インデックス ( $[NCO] / [OH]$ ) が 0.95 ~ 1.05、好ましくは 1.0 ~ 1.03 である。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、熱溶融押出 (製膜) 法、溶媒キャスト法により容易にフィルム化され、セパレータ形状に成形することができる。なお、正極板又は負極板の上に熱可塑性ポリウレタン系樹脂を直接キャストする方法、また、正極板又は負極板上に熱可塑性ポリウレタン系樹脂を溶融ラミネートする方法を採用することもできる。

## 【 0 0 4 8 】

上記熱溶融押出 (製膜) 法は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂をその融点以上の温度に保ち、溶融させて T ダイ又はスリットノズルから押出し、必要に応じて延伸をかけ、冷却することにより製膜する方法である。この熱溶融押出方法では膜厚 20  $\mu$ m ~ 1 mm 程度のフィルムが得られる。

## 【 0 0 4 9 】

上記溶媒キャスト法は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂を溶解可能な溶媒に溶解して溶液とし、この溶液をドクターナイフ又はバーコーターで平板基材上に流延した後、溶媒を蒸発させることによりフィルム化する方法である。

## 【 0 0 5 0 】

得られたフィルム状に成形した熱可塑性ポリウレタン系樹脂を、上記イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒とからなる電解質溶液に浸漬し、膨潤させることにより、本発明のゲル電解質が得られる。この場合、

電解質溶液への浸漬条件は特に制限されないが、通常 2 0 ～ 3 0 ℃ で 2 4 時間程度である。

【 0 0 5 1 】

このゲル電解質の交流インピーダンス法による 2 5 ℃ でのイオン導電率は  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  以上、特に  $1 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  であると共に、交流インピーダンス法による 2 5 ℃ でのイオン導電率  $\sigma_1$  (  $\text{S/cm}$  ) と - 1 0 ℃ でのイオン導電率  $\sigma_2$  (  $\text{S/cm}$  ) との比 (  $\sigma_1 / \sigma_2$  ) が 1 ～ 1 0 、特に 1 ～ 7 であり、常温のみならず低温においても十分なイオン導電率を有するものである。

【 0 0 5 2 】

なお、本発明のイオン導電性組成物は、上記したように、ゲル電解質として適度な膨潤率と高いイオン導電率を備えたものであるが、これに限られず、イオン導電性組成物を加熱処理することにより、揮発成分を除いて高分子固体電解質として使用することもできるものである。

【 0 0 5 3 】

次に、本発明非水電解質電池は、正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とから構成されるものである。

【 0 0 5 4 】

この場合、正極及び負極のいずれか一方として、本発明の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極、又は本発明の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いることができる。また、正極及び負極の両方として、本発明の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極と、本発明の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極とを用いることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明の正負極は、そのいずれか一方又は両方を上記本発明の熱可塑性樹脂をバインダーとして用いて形成したものであり、これら正負極はイオン導電性塩と

このイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液を充填することにより、この電解質溶液を吸収し膨潤して高いイオン導電性を有する正負極が得られるものである。

## 【 0 0 5 6 】

上記正極は、正極集電体の表裏両面又は片面に熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものである。この場合、熱可塑性樹脂としては、上記本発明の膨潤率が 1 5 0 ～ 8 0 0 質量%の範囲である熱可塑性樹脂を用い、特に所定のポリエステル単位を含む熱可塑性樹脂、中でも熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有し、正極活物質との結着性、正極集電体金属表面との密着性を高める上で好ましい。なお、正極は、熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

## 【 0 0 5 7 】

正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウムが性能と価格の両面から好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

## 【 0 0 5 8 】

上記正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuSO}_2$ 等のI族金属化合物、 $\text{TiS}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 等のIV族金属化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 等のV族金属化合物、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SeO}_2$ 等のVI族金属化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等のVII族金属化合物、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}_2$ 等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

## 【0059】

また、リチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質として、リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物又はリチウムイオン含有カルコゲン化合物などが用いられる。

## 【0060】

このようなりチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$  等が挙げられる。

## 【0061】

上記りチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。

## 【0062】

なお、正極用バインダー組成物には、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂と正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

## 【0063】

本発明正極用バインダー組成物において、熱可塑性樹脂100質量部に対して正極活物質の添加量は1000～5000質量部、好ましくは1200～3500質量部であり、導電材の添加量は20～500質量部、好ましくは50～400質量部である。

## 【0064】

本発明の正極用バインダー組成物は、正極活物質粒子との結着性、及び正極集電体との密着性が高いため、少量の熱可塑性樹脂（バインダーポリマー）の添加量で正極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電池の内部抵抗を下げる事が可能となるものである。

## 【0065】

本発明正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部程度である。

## 【0066】

なお、正極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションローラー等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200 $\mu$ m、特に50～150 $\mu$ mの均一な厚みに形成することが好ましい。

## 【0067】

上記負極は、負極集電体の表裏両面又は片面に熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。なお、熱可塑性樹脂としては、正極と同じものを用いることができ、熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極に形成することもできる。

## 【0068】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅が性能と価格の両面から好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

## 【0069】

上記負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され、例えばリチウム二次電池の負極として用いる場合には、アルカリ金属、アルカリ合金、炭素材料、上記正極活物質と同じ材料等を用いることができる。

## 【0070】

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni



、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

【0071】

また、炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等が挙げられる。

【0072】

リチウムイオン二次電池の場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料を使用することができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や $\text{SnO}_2$ 等の酸化物を使用することもできる。

【0073】

なお、負極用バインダー組成物には、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂と負極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0074】

本発明負極用バインダー組成物において、熱可塑性樹脂100質量部に対して負極活物質の添加量は500～1700質量部、好ましくは700～1300質量部であり、導電材の添加量は0～70質量部、好ましくは0～40質量部である。

【0075】

本発明の負極用バインダー組成物は、負極活物質粒子との結着性、及び負極集電体との密着性が高いため、少量の熱可塑性樹脂（バインダーポリマー）の添加量で負極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電池の内部抵抗を下げる事が可能となるものである。

## 【 0 0 7 6 】

本発明負極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、負極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部程度である。

## 【 0 0 7 7 】

なお、負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションローラー等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200 $\mu$ m、特に50～150 $\mu$ mの均一な厚みに形成することが好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

得られる正負極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータ、又は②上記本発明のゲル電解質を用いることが好ましい。この場合、電解質溶液としては上記と同じものを用いることができる。

## 【 0 0 7 9 】

上記①のセパレータ基材としては、例えばフッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体から選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもフッ素系ポリマーが好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

上記フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）共重合体〔P（VDF

-HFP) ]、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン (CTFE) 共重合体  
 [P (VDF-CTFE) ]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフ  
 ッ素ゴム [P (VDF-HFP) ]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレ  
 ン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム [P (VDF-TFE-HFP) ]、  
 フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエー  
 テルフッ素ゴム等が挙げられる。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化  
 ビニリデンが50質量%以上、特に70質量%以上(上限値は97質量%程度で  
 ある)であるものが好ましい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)  
 、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 [P (VDF  
 -HFP) ]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体 [P (V  
 DF-CTFE) ] が好ましい。共重合体とすることにより、結晶性が低くなっ  
 て電解質溶液を含浸しやすくなり、また、電解質溶液を保持しやすくなるので好  
 ましい。本発明では、膨潤性の高い高分子を用いても、PVDF等の膨潤性の低  
 い高分子を用いてもよい。

## 【0081】

なお、セパレータ基材には、フィラーを添加することもできる。このようなフ  
 イラーとしてはセパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高  
 分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限  
 定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わ  
 ない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸  
 化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸  
 化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネ  
 シウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化  
 物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレ  
 ータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げら  
 れる。

## 【0082】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは $10\mu\text{m}$   
 以下、より好ましくは $0.005\sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であるこ

とが好ましい。また、ポリマーに対する添加量は、用いるポリマーや添加するフィルターの種類によって異なるがポリマー 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 0 0 質量部、特に 3 0 ~ 1 0 0 質量部であることが好ましい。

## 【 0 0 8 3 】

また、セパレータとして、上記本発明のゲル電解質を用いることができる。これにより、高いイオン導電性と適正な膨潤率を有し、電極用バインダーポリマーと組成が共通するので、更に内部抵抗を下げることもできるものである。

## 【 0 0 8 4 】

本発明の非水電解質電池は、上記のようにして得られる正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層（図 1）、折畳（図 2）、又は捲回（図 3）させて、更にコイン型（図 4）に形成し、これを電池缶又はラミネートパック等の電池容器に収容し、電解質溶液を充填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電池に組み立てられる。

## 【 0 0 8 5 】

この場合、電解質溶液としては、上記イオン導電性組成物と同じものを用いることができ、必要に応じて、（メタ）アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

## 【 0 0 8 6 】

得られる本発明の非水電解質電池は、用いる正負極用バインダー組成物が活物質との結着力、金属箔集電体への高い密着性、及び優れた強度を有すると共に、電解質溶液に対して適正な膨潤率を備えたイオン導電性組成物を用いているので、組立て加工工程や連続充放電時に、正負極からのバインダー組成物の脱落及び活物質層の集電体からの剥離などの不具合が生じないものである。

## 【 0 0 8 7 】

また、本発明の非水電解質電池は、正極として上記本発明の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極を用い、負極として金属リチウムを用いて、充電時の上限電圧を 4 . 2 V、放電時の終止電圧を 3 V に設定し、充電時の電流を  $0 . 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ( 0 . 2 C 相当) とし、 $0 . 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ( 0 . 2 C 相当) と  $2 . 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ( 1

、 $0\text{C}$ 相当)の電流で放電を行った場合、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $0.2\text{C}$ 相当)放電時の放電容量に対する $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $1.0\text{C}$ 相当)放電時の放電容量の百分率が $90\%$ 以上、好ましくは $95\%$ 以上であり、優れた放電負荷特性を有するものである。

## 【0088】

本発明のリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

## 【0089】

次に、本発明電気二重層キャパシタは、一对の分極性電極と、これら分極性電極の間に介在させたセパレータと、電解質溶液とから構成されるものである。この場合、上記一对の分極性電極のいずれか一方又は両方として上記本発明の熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなる分極性電極を用いることができる。

## 【0090】

ここで、上記分極性電極は、熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなるものである。この場合、熱可塑性樹脂としては、上記本発明の膨潤率が $150\sim 800$ 質量%の範囲である熱可塑性樹脂を用い、特に所定のポリエステル単位を含む熱可塑性樹脂、中でも熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有し、活性炭等との結着性、集電体金属表面との密着性を高める上で好ましい。なお、分極性電極は、熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分として含む分極性電極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

## 【0091】

このような活性炭の原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ

廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはこれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤなどが挙げられる。これらの原料を炭化後、賦活化する。賦活法は、ガス賦活法と薬品賦活法に大別される。ガス賦活法は、炭化した原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭を得る方法である。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を得る方法である。この場合、使用する薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。活性炭の形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。これらの活性炭のうち、KOHを用いた薬品賦活法で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから、特に好ましい。

## 【 0 0 9 2 】

この活性炭の配合量は、熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して 5 0 0 ~ 1 0 0 0 質量部、好ましくは 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 質量部である。活性炭の添加量が多すぎると分極性電極用バインダー組成物の接着力が低下し、集電体との接着性が劣る場合がある。一方、少なすぎると分極性電極の抵抗が高くなり、作成した分極性電極の静電容量が低くなる場合がある。

## 【 0 0 9 3 】

本発明の分極性電極用バインダー組成物には、上記熱可塑性樹脂及び活性炭以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。

## 【 0 0 9 4 】

このような導電材としては、分極性電極用バインダー組成物に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛

、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、カーボンプラックの一種であるケッチェンプラック、アセチレンプラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均粒径は10～100nm、特に20～40nmであることが好ましい。

## 【0095】

この導電材の配合量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して0～300質量部、好ましくは50～200質量部である。導電材の配合量が多すぎると活性炭の割合が減少して静電容量が低下する場合がある。一方、少なすぎると導電性付与効果が不十分となる場合がある。

## 【0096】

本発明の分極性電極用バインダー組成物は、活性炭粒子との結着性、及び集電体との密着性が高いため、少量の熱可塑性樹脂（バインダーポリマー）の添加量で電極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電気二重層キャパシタの内部抵抗を下げる事が可能となるものである。

## 【0097】

本発明の分極性電極用バインダー組成物は、通常、希釈溶剤を加えてペースト状で用いられる。この希釈溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。なお、希釈溶剤の添加量は分極性電極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部であることが好ましい。

## 【0098】

なお、分極性電極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活性炭層の厚さを10～500μm、特に50～400μmの均一な厚みに形成することが好ましい。

## 【0099】

得られる一対の分極性電極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータ、又は②上記本発明のゲル電解質を用いることが好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

上記①のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、又はこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。なお、電解質溶液としては上記本発明のイオン導電性組成物と同じものを用いることができる。

## 【 0 1 0 1 】

また、セパレータとして、上記本発明のゲル電解質を用いることができる。これにより、高いイオン導電性と適正な膨潤率を有し、電極用バインダーポリマーと組成が共通するので、更に内部抵抗を下げることもできるものである。

## 【 0 1 0 2 】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層（図1）、折畳（図2）、又は捲回（図3）させて、更にコイン型（図4）に形成し、これをキャパシタ缶又はラミネートパック等のキャパシタ容器に収容し、電解質溶液を充填し、キャパシタ缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電気二重層キャパシタに組み立てられる。

## 【 0 1 0 3 】

この場合、電解質溶液としては、上記イオン導電性組成物と同じものを用いることができ、必要に応じて、（メタ）アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

## 【 0 1 0 4 】

得られる本発明の電気二重層キャパシタは、用いる分極性電極用バインダー組



成物が活性炭や導電材との結着力、金属箔集電体への高い密着性、及び優れた強度を有すると共に、電解質溶液に対して適正な膨潤率を備えたイオン導電性組成物を用いているので、組立て加工工程や連続充放電時に、分極性電極からのバインダー組成物の脱落及び活性炭層の集電体からの剥離、ひび割れなどの不具合が認められないものである。

## 【 0 1 0 5 】

本発明の電気二重層キャパシタは、パソコンや携帯端末等のメモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

## 【 0 1 0 6 】

## 【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

## 【 0 1 0 7 】

## 〔合成例 1〕

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリカプロラクトンジオール（プラクセル 2 2 0 N、ダイセル化学工業（株）製）6 4 . 3 4 質量部と、4 , 4 ' -ジフェニルメタンジイソシアネート 2 8 . 5 7 質量部とを仕込み、窒素気流下、1 2 0 ℃で 2 時間攪拌、混合した後、1 , 4 -ブタンジオール 7 . 0 9 質量部を加えて、同様に窒素気流下、1 2 0 ℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、1 0 0 ℃で 1 2 時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

## 【 0 1 0 8 】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $1.71 \times 10^5$  であった。このポリウレタン樹脂 8 質量部を N - メチル - 2 - ピロリドン 9 2 質量部

に溶解することによって、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液を得た。

【0109】

〔合成例 2〕

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール 6000 (PEG 6000-S、三洋化成工業(株)製) 90.30 質量部と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 7.84 質量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌、混合した後、1, 4-ブタンジオール 1.86 質量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

【0110】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量 (Mw) は  $1.05 \times 10^5$  であった。このポリウレタン樹脂 8 質量部を N-メチル-2-ピロリドン 92 質量部に溶解することによって、合成例 2 のポリウレタン樹脂溶液を得た。

【0111】

〔実施例 1〕

合成例 1 で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が  $30 \mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作成した。

【0112】

得られたポリウレタン樹脂膜を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 1 : 1 (体積比) で、全量 1 リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として 1.35 モルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解した電解質溶液に 20℃で24時間浸漬し、実施例 1 のゲル電解質膜を作製した。

【0113】

<膨潤率の測定>

得られたポリウレタン樹脂膜 (3 cm × 3 cm) の質量を測定し、このポリウ

レタン樹脂膜を上記電解質溶液中に 2 0 ° C で 2 4 時間浸漬した後、ポリウレタン樹脂膜を電解質溶液から取り出し、濾紙に挟んで表面に付着した電解質溶液を取り除き、電解質溶液を吸収して膨潤した状態のポリウレタン樹脂膜（イオン導電性組成物；ゲル電解質膜）の質量を測定した。これらの結果から下記式より膨潤率を算出した。その結果、膨潤率は 3 2 0 % であった。

【 0 1 1 4 】

【数 4】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20°Cで電解質溶液に24時間浸漬した後のイオン導電性組成物の質量 (g)}}{\text{20°Cで電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の質量 (g)}} \times 100$$

【 0 1 1 5 】

＜イオン導電率の測定＞

得られたゲル電解質膜を銅板 2 枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により 2 5 ° C と - 1 0 ° C でのイオン導電率を測定した。その結果、2 5 ° C でのイオン導電率 ( $\sigma 1$ ) は  $3.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、- 1 0 ° C でのイオン導電率 ( $\sigma 2$ ) は  $7.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  であり、これらの比 ( $\sigma 1 / \sigma 2$ ) は 5. 2 であった。

【 0 1 1 6 】

〔比較例 1〕

合成例 2 で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚 3 0  $\mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、1 2 0 ° C で 2 時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を生成した。

【 0 1 1 7 】

得られたポリウレタン樹脂膜を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 1 : 1（体積比）で、全量 1 リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として 1. 3 5 モルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解した電解質溶液に 2 0 ° C で 2 4 時間浸漬し、比較例 1 のゲル電解質膜を作製した。

【 0 1 1 8 】

ポリウレタン樹脂膜の実施例 1 と同様に求めた膨潤率は 1 2 0 0 % であり、ま

た、比較例 1 のゲル電解質膜の実施例 1 と同様に測定した 2 5℃でのイオン導電率 ( $\sigma 1$ ) は  $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、-1 0℃でのイオン導電率 ( $\sigma 2$ ) は  $2.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  であり、これらの比 ( $\sigma 1 / \sigma 2$ ) は 2 2. 7 であった。

【0 1 1 9】

〔比較例 2〕

ポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 0 質量部に溶解した溶液を乾燥膜厚が 3 0  $\mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、1 2 0℃で 2 時間減圧乾燥し、ポリフッ化ビニリデン樹脂膜を作成した。

【0 1 2 0】

得られたポリフッ化ビニリデン樹脂膜を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 1 : 1 (体積比) で、全量 1 リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として 1. 3 5 モルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解した電解質溶液に 2 0℃で 2 4 時間浸漬し、比較例 2 のゲル電解質膜を作製した。

【0 1 2 1】

ポリフッ化ビニリデン樹脂膜の実施例 1 と同様に求めた膨潤率は 1 2 5 % であり、また、比較例 2 のゲル電解質膜の実施例 1 と同様に測定した 2 5℃でのイオン導電率 ( $\sigma 1$ ) は  $4.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、-1 0℃でのイオン導電率 ( $\sigma 2$ ) は  $3.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  であり、これらの比 ( $\sigma 1 / \sigma 2$ ) は 1 6. 0 であった。

【0 1 2 2】

〔実施例 2〕 二次電池 (1)

<正極の作製>

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  9 0 質量部と、導電材としてケッチェンブラック 6 質量部と、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液 5 0 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 1 0 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が 1 0 0  $\mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、8 0℃で 2 時間乾燥して、正極を作製した。

## 【 0 1 2 3 】

## ＜負極の作製＞

負極活物質としてMCMB（MCMB 6-28；大阪ガスケミカル（株）製）94質量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液75質量部と、N-メチル-2-ピロリドン20質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $80^{\circ}\text{C}$ で2時間乾燥して、負極を作製した。

## 【 0 1 2 4 】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート＝1：1：1（体積比）で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解質溶液をセパレータ基材（PP/PE/PPの3層構造膜）に含浸させるなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例2のコイン型二次電池を作成した。

## 【 0 1 2 5 】

この実施例2のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

## 【 0 1 2 6 】

〔実施例3〕 二次電池（2）

実施例2において、セパレータとして実施例1で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例2と同様にして、図4に示したような実施例3のコイン型二次電池を作成した。

## 【 0 1 2 7 】

この実施例3のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で50サ

イクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0128】

〔実施例4〕 二次電池（3）

実施例2で作成した正極と、負極として金属リチウムを用いて実施例2と同様にして実施例4のコイン型二次電池を作成した。

得られた実施例4のコイン型二次電池について、下記方法により放電負荷特性と低温特性を評価した。

【0129】

＜放電負荷特性＞

実施例4のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、充電時の電流を $0.5\text{ mA/cm}^2$ （0.2C相当）とし、 $0.5\text{ mA/cm}^2$ （0.2C相当）と $2.5\text{ mA/cm}^2$ （1.0C相当）の電流で放電を行った。その結果、図5に示した放電カーブがそれぞれ得られた。これらの結果から、 $0.5\text{ mA/cm}^2$ （0.2C相当）放電時の放電容量に対する $2.5\text{ mA/cm}^2$ （1.0C相当）放電時の放電容量の百分率は96.4%であった。

【0130】

＜低温特性＞

実施例4のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{ mA/cm}^2$ の定電流で、25℃と-10℃で充放電を行った結果、図6に示した放電カーブがそれぞれ得られた。これらの結果から、25℃で放電時の放電容量に対する-10℃で放電時の放電容量の百分率は93.4%であった。

【0131】

〔実施例5〕 二次電池（4）

＜正極の作製＞

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 90質量部と、導電材としてケッチェンブラッ

ク 6 質量部と、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液 2 5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 0 質量部に溶解した溶液 2 0 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 1 5 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に乾燥膜厚が  $100\ \mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥し、正極を作製した。

## 【 0 1 3 2 】

## 〈負極の作製〉

負極活物質として MCMB (MCMB 6-28 ; 大阪ガスケミカル (株) 製) 9 4 質量部と、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液 3 7. 5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 0 質量部に溶解した溶液 3 0 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 2 8 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が  $100\ \mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥し、負極を作製した。

## 【 0 1 3 3 】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート : ジメチルカーボネート : エチルメチルカーボネート = 1 : 1 : 1 (体積比) で、全量 1 リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として 1. 3 5 モルの  $\text{LiPF}_6$  を溶解した電解質溶液をセパレータ基材 (PP/PE/PP の 3 層構造膜) に含浸させるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図 4 に示したような実施例 5 のコイン型二次電池を作成した。

## 【 0 1 3 4 】

この実施例 5 のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を  $4.2\ \text{V}$ 、放電時の終止電圧を  $3\ \text{V}$  に設定し、電流密度  $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  の定電流で 5 0 サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

## 【 0 1 3 5 】

〔実施例 6〕 二次電池 (5)

実施例 5 において、セパレータとして実施例 1 で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例 5 と同様にして、図 4 に示したような実施例 6 のコイン型二次電池を作成した。

## 【0 1 3 6】

この実施例 6 のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を 4. 2 V、放電時の終止電圧を 3 V に設定し、電流密度  $0. 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の定電流で 5 0 サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

## 【0 1 3 7】

〔実施例 7〕 二次電池 (6)

## 〈正極の作製〉

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  9 2 質量部と、導電材としてケッチェンブラック 4 質量部と、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液 2. 5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 0 質量部に溶解した溶液 3 8 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 1 8 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に乾燥膜厚が  $1 0 0 \mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $8 0^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥し、正極を作製した。

## 【0 1 3 8】

## 〈負極の作製〉

負極活物質として MCMB (MCMB 6-2 8 ; 大阪ガスケミカル (株) 製) 9 4 質量部と、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液 3. 7 5 質量部と、ポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部を N-メチル-2-ピロリドン 9 0 質量部に溶解した溶液 5 7 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 3 0 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が  $1 0 0 \mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $8 0^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥し、負極を作製した。



## 【0139】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート＝1：1：1（体積比）で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解質溶液をセパレータ基材（PP／PE／PPの3層構造膜）に含浸させるなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例7のコイン型二次電池を作成した。

## 【0140】

この実施例7のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

## 【0141】

〔実施例8〕 二次電池（7）

実施例7において、セパレータとして実施例1で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例7と同様にして、図4に示したような実施例8のコイン型二次電池を作成した。

## 【0142】

この実施例7のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

## 【0143】

〔比較例3〕 二次電池（8）

## 〈正極の作製〉

正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 90質量部と、導電材としてケッチェンブラック6質量部と、合成例2のポリウレタン樹脂溶液50質量部と、N-メチル-2

ーピロリドン 10 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に乾燥膜厚が 100  $\mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、正極を作製した。

【0144】

#### <負極の作製>

負極活物質としてMCMB (MCMB 6-28 ; 大阪ガスケミカル (株) 製) 94 質量部と、合成例 2 のポリウレタン樹脂溶液 75 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン 20 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が 100  $\mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、負極を作製した。

【0145】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1：1：1（体積比）で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解質溶液をセパレータ基材（PP/PE/PPの3層構造膜）に含浸させるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような比較例3のコイン型二次電池を作成した。

【0146】

この比較例3のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極から多量のバインダー組成物が脱落し、集電体から多量の活物質層の剥離が生じた。

【0147】

#### 〔実施例9〕 電気二重層キャパシタ (1)

#### <分極性電極の作製>

活性炭 (MSP15、関西熱化学 (株) 製) 85 質量部と、アセチレンブラッ

ク 1 0 質量部と、合成例 1 のポリウレタン樹脂溶液 6 2 . 5 質量部と、N - メチルー 2 - ピロリドン 1 5 5 質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。この分極性電極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が  $200\text{ }\mu\text{m}$  となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥し、分極性電極を作製した。

## 【 0 1 4 8 】

得られた分極性電極を用いて、プロピレンカーボネートを 1 リットルに対し、支持塩として 1 モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した電解質溶液をセパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）に含浸させるなるセパレータを一对の分極性電極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図 4 に示したような実施例 9 のコイン型電気二重層キャパシタを作成した。

## 【 0 1 4 9 】

この実施例 9 のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を  $2.5\text{ V}$ 、放電時の終止電圧を  $0\text{ V}$  に設定し、電流密度  $1.5\text{ mA/cm}^2$  の定電流で 50 サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極のバインダー組成物の脱落及び活性炭層の集電体からの剥離は認められなかった。

## 【 0 1 5 0 】

【実施例 1 0】 電気二重層キャパシタ (2)

実施例 9 において、セパレータとして実施例 1 で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例 9 と同様にして、図 4 に示したような実施例 1 0 のコイン型二次電池を作成した。

## 【 0 1 5 1 】

この実施例 1 0 のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を  $2.5\text{ V}$ 、放電時の終止電圧を  $0\text{ V}$  に設定し、電流密度  $1.5\text{ mA/cm}^2$  の定電流で 50 サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極からのバインダー組成物の脱落及び活性炭層の集電体からの剥離は認められなかった。

【0152】

〔比較例4〕 電気二重層キャパシタ（3）

## ＜分極性電極の作製＞

活性炭（MSP15、関西熱化学（株）製）85質量部と、アセチレンブラック10質量部と、合成例2のポリウレタン樹脂溶液62.5質量部と、N-メチル-2-ピロリドン155質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。この分極性電極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が200 $\mu$ mとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、分極性電極を作製した。

【0153】

得られた分極性電極を用いて、プロピレンカーボネートを1リットルに対し、支持塩として1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した電解質溶液をセパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）に含浸させるなるセパレータを一对の分極性電極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような比較例4のコイン型電気二重層キャパシタを作成した。

【0154】

この比較例4のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を2.5V、放電時の終止電圧を0Vに設定し、電流密度1.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極からバインダー組成物が脱落し、集電体から活性炭層が多量に剥離した。

【0155】

## 【発明の効果】

本発明によれば、活物質又は活性炭等との結着性が高いので、バインダー使用量を低減することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有し、非水電解質電池及び電気二重層キャパシタの内部抵抗を下げることができると共に、集電体面との密着性が高く、十分な可撓性を有する活物質（活性炭）層を形成することができる電極用バインダー組成物を得られる。

【 0 1 5 6 】

また、本発明によれば、常温及び低温下でのイオン導電性が高く、電池の内部抵抗を下げることができると共に、熱安定性が高く、成形性に優れ、加熱処理を施す時に高温で処理することができ、セパレータとして好適なイオン導電性組成物が得られる。

【 0 1 5 7 】

従って、上記電極用バインダー組成物及び／又はイオン導電性組成物を用いることにより、組み立て工程及び繰り返し充放電時に、電極からのバインダー組成物の脱落、活物質（活性炭）層の集電体からの剥離、ひび割れが生じることがなく、優れた放電負荷特性を有する高性能な非水電解質電池及び電気二重層キャパシタが得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

積層型の非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの斜視図である。

【図 2】

折り畳み型の非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの斜視図である。

【図 3】

捲回型の非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの斜視図である。

【図 4】

実施例及び比較例で作製したコイン型非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの断面図である。

【図 5】

実施例 4 の二次電池の放電負荷特性の結果を示したグラフである。

【図 6】

実施例 4 の二次電池の低温特性の結果を示したグラフである。

【符号の説明】

- 1 ケース
- 2, 5 電極
- 3 ガスケット

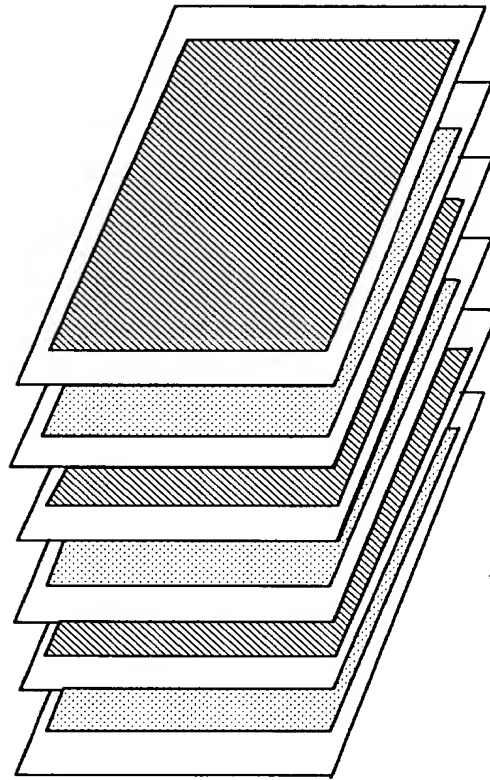
特 2 0 0 1 - 1 2 2 1 6 4

4 セパレータ

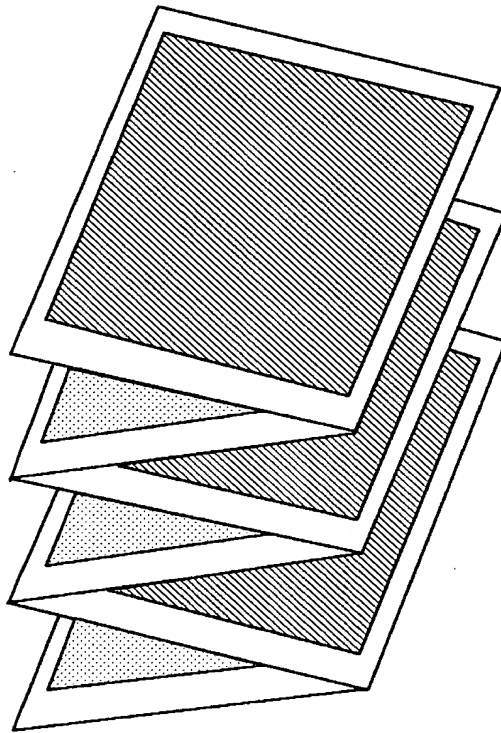
6 上蓋

【書類名】 図面

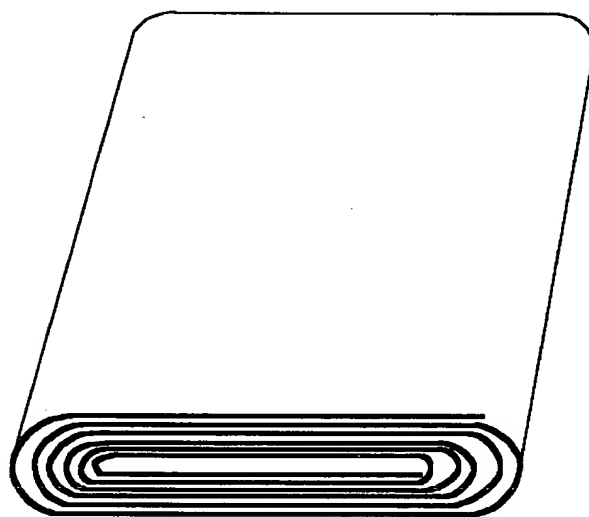
【図 1】



【図 2】

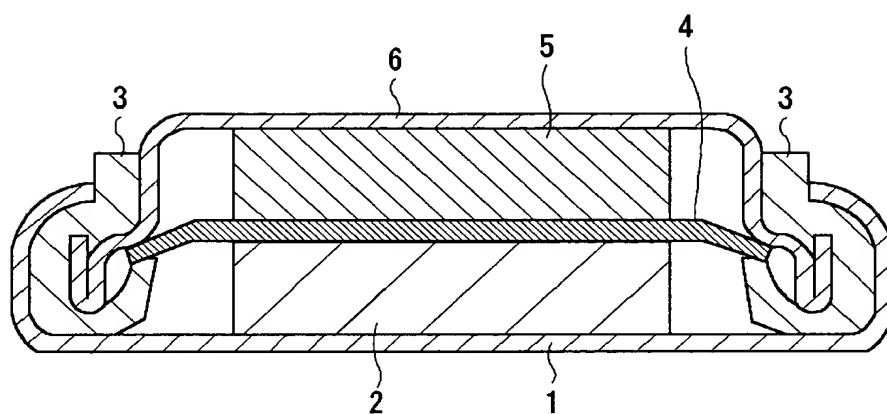


【図 3】

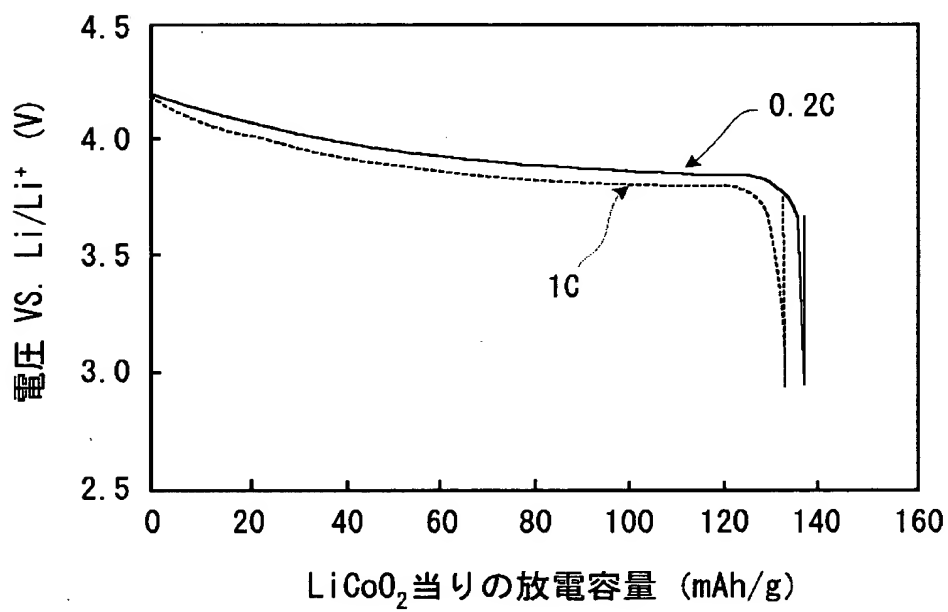




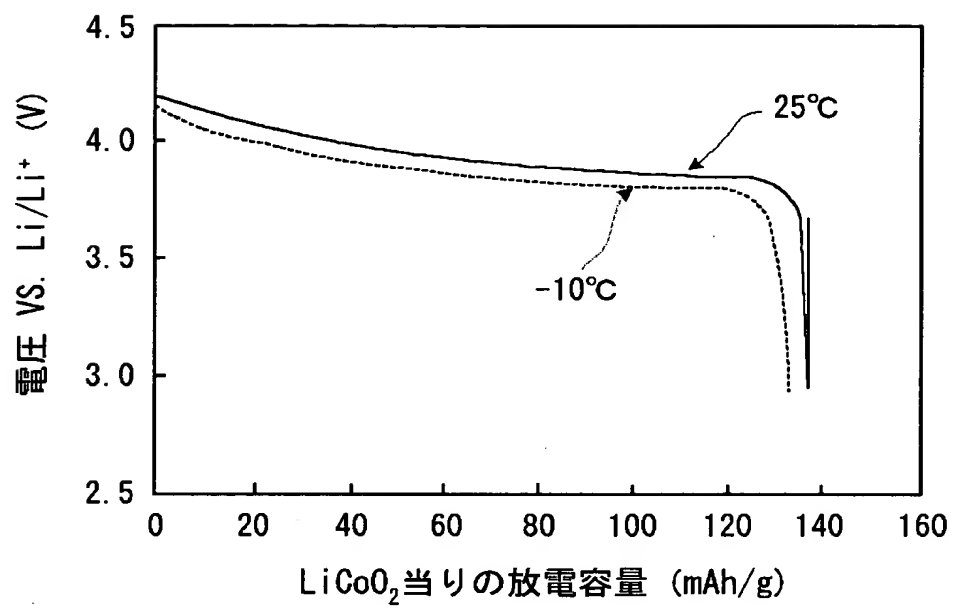
【図 4】



【図 5】



【図 6】





【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 イオン導電性塩と、このイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、膨潤率が150～800質量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするイオン導電性組成物、ゲル電解質、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタ。

【効果】 本発明によれば、適正な膨潤率と高いイオン導電性を有するイオン導電性組成物、セパレータとして好適なゲル電解質、及び活物質との結着性、集電体との密着性に優れた電極用バインダー組成物を用いて組み立てた高性能な非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタが得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 3 7 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 3 月 3 0 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 3 1 番 1 1 号  
氏 名 日清紡績株式会社